

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 septembre 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/085396 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C10G 75/02**

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000190

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :  
28 janvier 2005 (28.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

(30) Données relatives à la priorité :  
0401156 6 février 2004 (06.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**ARKEMA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, FR-92800  
Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **HUMBLLOT,**  
**Francis** [FR/FR]; 720, Route de Tus, F-64300 Lanneplaa  
(FR).

(74) Mandataire : **TREUIL, Claude**; Arkema, Département  
Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet - La Défense 10,  
F-92091 Paris La Défense (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CORROSION CONTROL OF REFINING UNITS BY ACIDIC CRUDES

(54) Titre : PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION DES UNITES DE RAFFINAGE PAR LES BRUTS ACIDES

(57) Abstract: The inventive method for corrosion control of metal walls of a refining unit by naphthenic acids consists in using tertiary mercaptan of general total formula  $C_nH_{2n+1}-SH$ , wherein n ranges from 8 to 14.

(57) Abrégé : Procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage, comprenant l'utilisation d'un mercaptan tertiaire de formule brute  $C_nH_{2n+1}-SH$  dans laquelle n est compris entre 8 et 14.



WO 2005/085396 A1

**PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION DES UNITES**  
**DE RAFFINAGE PAR LES BRUTS ACIDES**

5           La présente invention concerne le domaine du traitement des pétroles bruts acides dans les raffineries. Elle a plus spécialement pour objet un procédé de lutte contre la corrosion des unités de raffinage qui traitent des bruts acides, comprenant la mise en œuvre de composés soufrés spécifiques.

10           Les raffineries de pétrole peuvent être confrontées à un problème grave de corrosion lorsque qu'elles sont amenées à traiter certains bruts dits acides. Ces bruts acides contiennent pour l'essentiel des acides naphthéniques qui sont à l'origine de ce phénomène de corrosion très particulier, puisqu'il se produit dans un milieu liquide non-conducteur de courant électrique. Ces acides naphthéniques correspondent à des hydrocarbures cycliques saturés  
15           porteurs d'un ou plusieurs groupes carboxyliques. L'acidité d'un brut pétrolier est décrite par une mesure normalisée selon la norme ASTM D 664-01. Elle est exprimée en mg de potasse nécessaire pour neutraliser 1 g de pétrole et est appelée TAN (Total Acid Number). Il est connu dans ce domaine technique qu'un pétrole brut ayant un TAN supérieur à 0,2 est qualifié d'acide, et peut  
20           conduire à des dommages dans les unités d'une raffinerie.

          Cette réaction de corrosion dépend fortement des conditions locales telles que, par exemple, la température et la nature métallique de la paroi dans l'unité concernée, la vitesse spatiale de l'hydrocarbure, et la présence d'une interface gaz-liquide. Ainsi, même après d'importants travaux sur le sujet, les  
25           raffineurs rencontrent de grandes difficultés pour prévoir l'importance des réactions de corrosion et leur localisation.

          L'une des solutions industrielles à ce problème de corrosion consiste à utiliser des équipements en aciers inoxydables, soit des alliages de fer avec notamment du chrome et du molybdène. Cependant, cette solution reste peu  
30           employée en raison de du coût d'investissement élevé. Ce choix, de plus, doit de préférence s'envisager lors de la conception de la raffinerie car les aciers inoxydables présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles des

aciers au carbone qui sont normalement utilisés et nécessitent une infrastructure adaptée.

L'existence de ces difficultés techniques pour traiter les bruts acides a ainsi pour conséquence que ces bruts sont en général vendus aux raffineurs à  
5 un niveau de prix inférieur à celui des bruts standards.

Une autre solution au problème du traitement d'un pétrole brut acide, utilisée par les raffineurs dans la pratique, consiste à le diluer par un autre brut pétrolier non acide, de façon à obtenir une acidité moyenne faible, par exemple inférieure au seuil de 0,2 de TAN. Dans ce cas, la concentration en acide  
10 naphthénique devient suffisamment faible pour générer des vitesses de corrosion acceptables. Cette solution reste cependant d'une portée limitée. En effet, certains bruts acides présentent des TAN supérieurs à 2, ce qui plafonne leur utilisation à au plus 10% du volume total de bruts entrant dans la raffinerie. D'autre part, certains mélanges de bruts conduisent parfois à l'effet  
15 inverse recherché même après dilution, c'est-à-dire à une accélération des réactions de corrosion par les acides naphthéniques.

Une autre approche pour lutter contre ce problème de corrosion est l'introduction dans le pétrole brut acide à traiter d'additifs chimiques inhibant ou prévenant l'attaque de la paroi métallique de l'unité concernée. Cette voie est  
20 souvent très économique par comparaison à celle consistant à utiliser les aciers ou alliages spéciaux indiquée précédemment.

Des travaux de laboratoire, comme celui de Turnbull (Corrosion- November 1998 dans Corrosion, volume 54, N°11, page 922) ont envisagé d'ajouter des petites quantités (de l'ordre de 0,1 %) d'hydrogène sulfuré dans le  
25 pétrole brut, pour réduire la corrosion par les acides naphthéniques. Cette solution n'est, cependant, pas applicable en raffinerie car l'hydrogène sulfuré, gazeux à température ambiante, est très toxique ce qui rend les conséquences d'une fuite extrêmement graves et en limite l'emploi. De plus, à plus haute température, l'hydrogène sulfuré devient lui-même très corrosif et conduira,  
30 dans d'autres parties de la raffinerie, à une aggravation de la corrosion généralisée.

Le brevet US 5182013 décrit pour résoudre ce même problème de corrosion l'utilisation d'autres composés soufrés, à savoir des polysulfures de radicaux alkyle de 6 à 30 atomes de carbone.

Plus récemment, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de soufre  
5 et de phosphore a été également décrite.

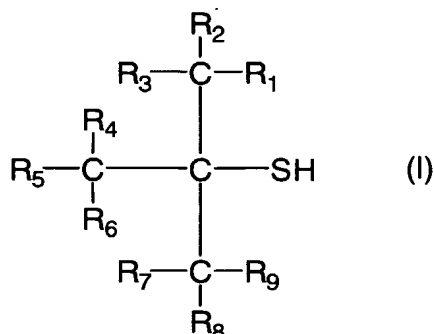
Ainsi, le brevet EP 742277 décrit l'action inhibitrice d'une combinaison d'un phosphate de trialkyle et d'un polysulfure organique. Le brevet US 5552085 recommande l'emploi de composés thiophosphorés comme des organo thiophosphates ou thiophosphites. Le brevet AU 693975 divulgue  
10 comme inhibiteur un mélange de phosphate de trialkyle et d'esters phosphoriques de phénol sulfurisé neutralisé à la chaux.

Toutefois les organophosphorés sont d'une manipulation très délicate, en raison de leur haute toxicité. Ce sont de plus des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitements installés pour purifier les coupes  
15 d'hydrocarbures issues des distillations atmosphériques et sous vide. Pour ces deux raisons au moins, leur utilisation dans le domaine du raffinage n'est pas souhaitable.

Les bruts pétroliers contiennent une grande variété de composés organosoufrés dont les alkylmercaptans font partie. De manière surprenante, il  
20 a été trouvé qu'une famille particulière d'alkylmercaptans, les composés dont la fonction mercaptan est portée par un carbone tertiaire, permettent d'inhiber la corrosion par les acides naphthéniques, d'une façon plus efficace que les polysulfures organiques, et sans qu'il soit nécessaire d'introduire en outre des inhibiteurs phosphorés.

L'invention a donc pour objet un procédé de lutte contre la corrosion  
25 par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage dans laquelle est traité un courant d'hydrocarbure en l'absence d'oxygène, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au dit courant d'une quantité efficace d'un ou plusieurs composé(s) hydrocarbonés comprenant de 4 à 20 atomes de  
30 carbone, de formule :

- 4 -



dans laquelle les symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou alkylaryle, ces radicaux pouvant  
 5 contenir éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ou le soufre.

Les mercaptans dont la mise œuvre est préférée selon l'invention sont des mercaptans tertiaires de formule brute  $C_nH_{2n+1}-SH$  dans laquelle  $n$  est  
 10 compris entre 8 et 14.

Le tertiododécylmercaptan est un composé de formule (I) plus particulièrement préféré, pris isolément ou sous forme d'un mélange complexe comprenant des mercaptans tertiaires de 10 à 14 atomes de carbone dans lequel il est présent à une teneur supérieure à 50% en poids. Un tel mélange  
 15 est généralement préparé industriellement par addition de l'hydrogène sulfuré sur une coupe oléfinique telle que le tétrapropylène, et vendu sous la dénomination de tertiododécylmercaptan.

La quantité de composé(s) de formule (I) à ajouter au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité de raffinage correspond généralement à une  
 20 concentration, exprimée en poids équivalent de soufre dudit composé par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, comprise entre 1 et 1000 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm. On pourra tout en restant dans ce domaine de concentration, fixer une teneur élevée au démarrage du procédé selon l'invention, puis réduire ensuite cette teneur à une dose de maintien.

25 Le procédé selon l'invention permet avantageusement de traiter des courants d'hydrocarbures, notamment des pétroles bruts, dont le TAN est supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

La température de mise en œuvre du procédé correspond à celle à laquelle se produisent les réactions de corrosion par les acides naphthéniques, et est généralement comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

5 L'addition du composé de formule (I) dans le courant d'hydrocarbure peut être réalisée soit à l'entrée même de l'unité (simultanément au courant d'hydrocarbure à traiter), pour un traitement global de la corrosion, soit dans la partie de l'unité où a lieu la réaction de corrosion pour un traitement localisé. Cette addition peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, 10 assurant un contrôle du débit d'injection et une bonne dispersion de l'additif dans l'hydrocarbure, par exemple au moyen d'une buse ou d'un mélangeur.

On entend par parois métalliques de l'unité de raffinage dont la corrosion peut être prévenue par le procédé selon l'invention, toutes les parois susceptibles d'être en contact avec le courant d'hydrocarbure acide à traiter. Il 15 peut donc s'agir aussi bien de la paroi interne proprement dite d'unités telles que les tours de distillation atmosphérique et sous vide, que de la surface des éléments internes à celles-ci comme leurs plateaux ou garnissages, ou encore des éléments périphériques à celles-ci, comme leurs lignes de soutirage et d'entrée, les pompes, fours de préchauffage, ou échangeurs de chaleur, dès 20 lors que ces éléments sont portés à une température locale comprise entre 200 et 450°C.

Le métal mis en œuvre pour la fabrication des parois de l'unité de raffinage est généralement un acier au carbone, comprenant éventuellement jusqu'à 10% en poids de chrome et/ou de molybdène, de préférence jusqu'à 25 5%.

Comme exemple non limitatif de courant d'hydrocarbure à traiter conformément au procédé selon l'invention, on trouve le brut pétrolier, le résidu de distillation atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide issus de 30 la distillation sous vide.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés dans un but limitatif de sa portée.

35 Dans ces exemples, on met en œuvre un test de corrosion dont les conditions sont données ci-après.

**Description du test de corrosion :**

Ce test met en oeuvre une poudre de fer simulant une surface métallique, et une huile minérale dans laquelle est dissous un mélange d'acides naphthéniques, simulant un courant de brut acide. Les

5 caractéristiques de ces réactifs sont les suivantes :

- huile minérale blanche ayant pour densité 0,838
  - poudre de particules de fer sphériques, ayant une granulométrie de - 40+70 mesh (soit d'environ 212 à 425  $\mu\text{m}$ )
  - mélange d'acides naphthéniques ayant de 10 à 18 atomes de
- 10 carbone, un point d'ébullition compris entre 270 et 324 °C et une masse molaire moyenne de 244 g/mol.

On introduit dans un réacteur en verre de 150 ml, équipé d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant à eau, et muni d'un système d'agitation et de mesure de la température :

- 15
- 70 ml (soit 58,8 g) de l'huile minérale,
  - 2 g de la poudre de fer,
  - 2,8 g du mélange d'acide naphthénique.

Le TAN initial du mélange réactionnel est égal à 10.

Ces réactifs sont maintenus en contact durant 2 heures à une

20 température de 250°C, sous atmosphère d'azote sec pour éviter des réactions d'oxydation.

A la fin de l'essai, la concentration en fer dissous dans le milieu est déterminée par une méthode classique mettant en oeuvre une minéralisation d'un échantillon, une reprise du résidu dans de l'eau acidifiée et le dosage par

25 une torche à plasma.

Cette concentration en fer dissous (exprimée en ppm) est directement proportionnelle à la vitesse de la corrosion de la poudre de fer générée par le mélange d'acides naphthéniques présent dans l'huile minérale.

30

**EXEMPLE 1 (Comparatif) : Essai de référence en l'absence d'inhibiteur**

L'essai précédent est mis en oeuvre sans addition de composé de formule (I), avec 2 répétitions.

- 7 -

Les résultats sont indiqués dans le tableau (I) ci-après.

**Tableau I**

	Concentration en fer (ppm)
essai 1	180
essai 2	227
Moyenne	203,5

5 **EXEMPLE 2 : Essais en présence d'alkylmercaptans tertiaires**

On répète l'exemple 1 en ajoutant à l'huile minérale, lors de la charge du réacteur, du tertiononylmercaptan ou du tertiododécylmercaptan. Ces produits sont des mélanges d'alkylmercaptans tertiaires centrés respectivement sur les composés contenant 9 et 12 carbones. La teneur de ces dérivés est calculée de façon à obtenir une concentration correspondante de 500 ppm massique en soufre dans l'huile minérale présente dans le réacteur.

On obtient les résultats rassemblés dans le tableau II suivant.

15 Dans ce tableau a été également indiqué le taux d'inhibition de la corrosion entraînée par le mélange d'acide naphthénique. Ce taux est exprimé en % et est définie par la formule :

$$inhibition (\%) = \left( 1 - \frac{[Fer]_{avec\ inhibiteur}}{[Fer]_{sans\ inhibiteur}} \right) \times 100$$

20 dans laquelle [Fer] est la concentration en fer dissous mesurée avec ou sans inhibiteur, la concentration en fer sans inhibiteur étant égale à 203,5 ppm conformément à l'exemple 1.

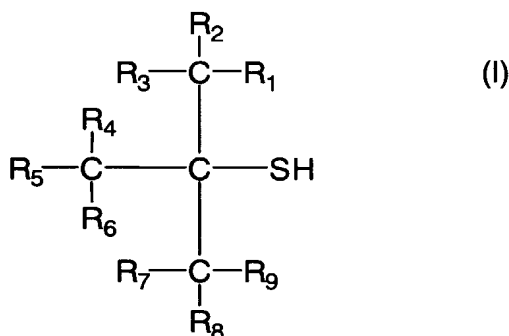


**Tableau II**

Composé de formule (I)	Concentration en fer (ppm)	Taux d'inhibition (%)
tertiononylmercaptan	48	76 %
tertiododécylmercaptan	<0,2	> 99,9 %

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques  
 5 des parois métalliques d'une unité de raffinage dans laquelle est traité un courant d'hydrocarbure en l'absence d'oxygène, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au dit courant d'une quantité efficace d'un ou plusieurs composé(s) hydrocarbonés comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de formule :



10

dans laquelle les symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou alkylaryle, ces radicaux pouvant contenir éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ou le  
 15 soufre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé de formule (I) un mercaptan tertiaire de formule brute  $C_nH_{2n+1}-SH$  dans laquelle  $n$  est compris entre 8 et 14.

20

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé de formule (I) le tertiododécylmercaptan.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  
 25 la quantité de composé de formule (I) correspond à une concentration, exprimée en poids équivalent de soufre par rapport au poids du courant

- 10 -

d'hydrocarbure, comprise entre 1 et 1000 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm.

5        5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter a un TAN supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

10       6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

15       7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le métal mis en œuvre pour la fabrication des parois de l'unité de raffinage est un acier au carbone, comprenant éventuellement jusqu'à 10% en poids de chrome et/ou de molybdène, de préférence jusqu'à 5%.

20       8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter est choisi parmi le brut pétrolier, le résidu de distillation atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide correspondant.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000190

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C10G75/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10G C07C C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, API Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 382 700 A (EBY LAWRENCE T) 14 August 1945 (1945-08-14) claims 5-9; example 5 page 1, left-hand column, lines 6-18 page 1, right-hand column, line 18 page 3, left-hand column, lines 41-51 page 3, right-hand column, lines 23-29, 62-69 page 4, right-hand column, lines 15-17	1-7
A	US 4 217 233 A (MICHAELIS PETER) 12 August 1980 (1980-08-12) column 1, line 60 - column 2, line 10 column 4, lines 3-10	1-7
A	US 5 464 525 A (EDMONDSON JAMES G) 7 November 1995 (1995-11-07) claims 1-4; example 1 column 2, lines 27-34	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2005

Date of mailing of the international search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harold, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000190

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2382700	A	14-08-1945	NONE	
US 4217233	A	12-08-1980	EP 0001217 A2	04-04-1979
			JP 54046704 A	12-04-1979
			US 4260503 A	07-04-1981
US 5464525	A	07-11-1995	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000190

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10G75/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G C07C C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, API Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 382 700 A (EBY LAWRENCE T) 14 août 1945 (1945-08-14) revendications 5-9; exemple 5 page 1, colonne de gauche, ligne 6-18 page 1, colonne de droite, ligne 18 page 3, colonne de gauche, ligne 41-51 page 3, colonne de droite, ligne 23-29, 62-69 page 4, colonne de droite, ligne 15-17	1-7
A	US 4 217 233 A (MICHAELIS PETER) 12 août 1980 (1980-08-12) colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 10 colonne 4, ligne 3-10	1-7
A	US 5 464 525 A (EDMONDSON JAMES G) 7 novembre 1995 (1995-11-07) revendications 1-4; exemple 1 colonne 2, ligne 27-34	1-7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 apo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3013

Fonctionnaire autorisé

Hout, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000190

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2382700	A	14-08-1945	AUCUN	
US 4217233	A	12-08-1980	EP 0001217 A2	04-04-1979
			JP 54046704 A	12-04-1979
			US 4260503 A	07-04-1981
US 5464525	A	07-11-1995	AUCUN	